

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-283842

(43)Date of publication of application : 12.10.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/42
B22F 5/00
B22F 9/08
C22C 18/00
C22C 18/04

(21)Application number : 2000-090271

(71)Applicant : DOWA MINING CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.2000

(72)Inventor : ICHIYA KENJI
FUCHITA SHIGERU
HARIKAE HIKOICHI
KOYAMA YASUYUKI
SATO FUMIHIRO

(54) LEAD ALLOY POWDER FOR ALKALINE BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide lead alloy powder at low cost, by relieving the past requisite of reducing additive amount of in the impurities alloy to an extremely small amount to manufacture lead alloy powder for an alkaline battery with gas generation well suppressed.

SOLUTION: Alloy powder for an alkaline battery with greatly reduced hydrogen gas generation can be obtained by improvement of zinc alloy composition and controlling the ratio of supply amount of zinc alloy liquid per unit time at atomizing to supply amount of atomized gas, even when specific impurities liked iron, nickel and chromium are contained to a certain extent. That is, alloy composition is improved with 0.001 to 1% of bismuth and indium as a base for additive metals, and moreover, specifying same amount of aluminum, magnesium, or group 13 (IIIB) element in the periodic table, and in addition, the metal to gas ratio is set at 1 to 5 kg/Nm³.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.03.2007

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-283842

(P2001-283842A)

(43) 公開日 平成13年10月12日 (2001. 10. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/42		H 0 1 M 4/42	4 K 0 1 7
B 2 2 F 5/00		B 2 2 F 5/00	J 4 K 0 1 8
	9/08		A 5 H 0 5 0
C 2 2 C 18/00		C 2 2 C 18/00	
	18/04		
		18/04	
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-90271 (P2000-90271)

(22) 出願日 平成12年3月29日 (2000. 3. 29)

(71) 出願人 000224798

同和鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号

(72) 発明者 一箭 健治

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

(72) 発明者 澁田 滋

東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同

和鉱業株式会社内

(74) 代理人 100075214

弁理士 丸岡 政彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池用亜鉛合金粉末およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガス発生が抑制されたアルカリ電池用亜鉛合金粉末を製造するためには、亜鉛合金粉末中の不純物を極微量に規制することで達成されていたが、そのように極微量にすることはコストアップとなり安価な亜鉛合金粉末を提供できなかった。

【解決手段】 鉄、ニッケル、クロムなどの特定不純物がある程度混入していても、亜鉛合金組成の改良とアトマイズ時の単位時間当たりの亜鉛合金溶湯供給量とアトマイズガス供給量の比を制御すれば水素ガス発生が大幅に抑制されたアルカリ電池用合金粉末を提供できる。すなわち、添加金属としてビスマス、インジウム、0.001～1%をベースに、さらには同じ量のアルミニウム、マグネシウムまたは周期表の13 (IIIB) 族元素を特定して合金組成を改良し、かつ上記メタル/ガス比を1～5 kg/Nm³とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスマスを0.001～0.1重量%、インジウムを0.001～0.1重量%含有し、残部が亜鉛および不可避不純物からなることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項2】 アルミニウムを0.001～0.1重量%含有することを特徴とする請求項1記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項3】 マグネシウムを0.001～0.1重量%含有することを特徴とする請求項1または2記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項4】 周期表の13(IIIB)族元素を0.001～0.1重量%含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項5】 前記13(IIIB)族元素がイットリウムまたはランタンである請求項4に記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項6】 2～5ppmの鉄または1ppmを超える量のニッケルもしくはクロムの少なくとも一方または前記鉄とニッケルもしくはクロムの両方を含む請求項1～5のいずれかに記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項7】 ガス発生量が $25\mu\text{L}/(\text{g}\cdot\text{day})$ 以下である請求項1～6のいずれかに記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項8】 ビスマスを0.001～0.1重量%、インジウムを0.001～0.1重量%含み、残部が亜鉛および不可避不純物からなる亜鉛合金の溶湯をアトマイズ法で霧化して亜鉛合金粉末とする際、上記亜鉛合金溶湯の供給量とアトマイズガス供給量との比が、 $1\sim 5\text{kg}/\text{Nm}^3$ であることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法。

【請求項9】 前記亜鉛合金がビスマス、インジウムの他にアルミニウムの0.001～0.1重量%を含む請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 前記亜鉛合金がビスマス、インジウムの他にマグネシウムの0.001～0.1重量%を含む請求項8または9記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法。

【請求項11】 前記亜鉛合金がビスマス、インジウムの他に周期表の13(IIIB)族元素の0.001～0.1重量%を含む請求項8ないし10のいずれかに記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素ガス発生を抑制し、電池特性を向上させたアルカリ電池用亜鉛合金粉末およびその製造方法に関し、更に詳しくは、添加金属としてBi、Inをベースに、さらにはAl、Mgまたは13(IIIB)族元素を含有し、アトマイズの際の単位時間当たりの亜鉛溶湯供給量とアトマイズガス供給量との

比を規定することで水素ガス発生量の少ない亜鉛合金粉末を製造することを目的とするものである。この目的に使用できる13(IIIB)族元素はSc、Y、ランタニド系列元素のLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLu並びにアクチニド系列のAc、Th、Pa、U、Np、Pu、Am、Cm、Bk、Cf、Es、Fm、Md、NoおよびLrであるが、特にYとLaが好ましい。

【0002】

【従来の技術】従来、電解液が苛性カリのようなアルカリ水溶液であるアルカリ電池の負極として使用されるアルカリ電池用亜鉛合金粉末は、電気亜鉛などのような工業的に得られる亜鉛を原料として、少量の添加金属で合金化した溶湯をアトマイズ法で噴霧して製造している。

【0003】このようにして得られた亜鉛合金粉末には、合金成分として添加された金属以外に検出される微量不純物としてクロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、銀、カドミウム、アンチモンなどがあり、これらはいずれも亜鉛の腐食を促進し、水素ガス発生を著しく増大させることは良く知られている。このため例えば特公平7-54705では亜鉛粉中の鉄を1ppm以下にすること、特開平3-56637ではニッケル、クロム、アンチモンを1ppm以下とし、鉄を20ppm以下とすること、特開平9-92278にはニッケル、クロムを0.5ppm以下とすることなどが開示されている。

【0004】しかし、これらの方法で不純物を極微量に抑えるには、純度の高い原料亜鉛の使用が必要であったり、製造ラインの雰囲気厳密に制御したり、亜鉛粉と接触する部分をテフロン(登録商標)などで表面処理したりする必要があった。そのため、製造される亜鉛粉もコスト的に高価なものとなってしまう、安価に亜鉛粉を製造する方法が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、ガス発生が抑制されたアルカリ電池用亜鉛合金粉末を製造するためには、亜鉛合金粉末中の不純物を極微量に規制することが一つの有効な手段であったが、不純物を極微量に規制することはコストアップにつながり、安価にアルカリ電池用亜鉛合金粉末を提供できないという欠点があった。

【0006】亜鉛合金粉末中への不純物の混入は使用する原料からの混入以外に次のような経路で混入する。まず、亜鉛合金粉末は通常アトマイズ法にて製造されるが、これは原料である亜鉛を溶解し、所定の合金化金属を添加した後、溶湯を細流状に流下させ、これに高圧ガスを噴射させることによって、粉末状に加工する方法である。アルカリ電池用亜鉛合金粉末は、アトマイズ後の亜鉛合金粉末を所望の粒度に分級した後、磁選機により製造ラインから混入した鉄分を除去し、製品としてい

る。この製造方法においては、原料を溶解する工程で、溶解炉内に残留する鉄分の混入による汚染および原料亜鉛の溶解にともなうドロス処理の際にドロス処理機材質からの鉄分やニッケル、クロムの混入による汚染が生じる。また、アトマイズ工程で生じた微小融滴が、冷却チャンバーと衝突するが、この冷却チャンバーの材質は通常ステンレスが使用されるため、鉄、ニッケル、クロム等が亜鉛粉に混入してしまう。したがって、通常の方法で製造される亜鉛粉には鉄が1～3ppm、ニッケル、クロムが1ppm程度含有されてしまうため、アルカリ電池に無害化で使用できるような、ガス発生が十分に低減された亜鉛合金粉末を安定して安価に製造することが困難であった。

【0007】本発明は、上述の欠点を解消すべくなされたもので、その目的は特定不純物がある程度混入していても、合金組成の改良に加えてアトマイズ時の単位時間当たりの亜鉛溶湯供給量とアトマイズガス供給量の比を制御することで水素ガス発生が大幅に抑制されたアルカリ電池用亜鉛合金粉末を提供することにある。

【0008】

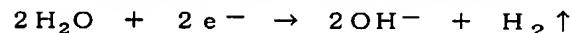
【課題を解決するための手段】本発明者らは、この目的に沿って鋭意研究したところ、特定の添加金属を亜鉛溶湯に添加し、単位時間当たりの溶湯供給量とアトマイズガス供給量の比を1～5Kg/Nm³とすることで、添加金属が効果的にガス発生を低減させる作用をすることが判明し、亜鉛合金粉末中の不純物含有量が高い場合においても水素ガス発生量が大幅に抑制されることを見だし本発明に到達した。すなわち、特定の組成を有する亜鉛合金溶湯を用いて、単位時間当たりの亜鉛溶湯供給量と噴霧に用いるガスの供給量との比を適正範囲の値に制御しながらアトマイズすることによって、従来は使用不可とされた不純物の多い亜鉛合金を原料として用いても、水素ガス発生量が抑制された亜鉛合金粉末を製造できることが確認された。その結果、不純物として鉄を1ppm以上含む亜鉛合金、例えば、従来はアルカリ電池用亜鉛合金として使用できないと考えられていた2～5ppmの鉄を含む亜鉛合金、あるいはそれに加えてニッケルまたはクロムの少なくとも一方が1ppmを超える量で含まれている亜鉛合金を噴霧原料として用いることによって、水素ガス発生量が例えば25μL/g・day以下となる程度に十分に抑制された、アルカリ電池用として好適な亜鉛合金粉末を問題なく製造できるようになった。

【0009】すなわち、本発明は第1に、ビスマスを0.001～0.1重量%、インジウムを0.001～0.1重量%含有し、残部が亜鉛および不可避不純物からなることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第2に、アルミニウムを0.001～0.1重量%含有することを特徴とする前記第1記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第3に、マグネシウムを0.001～0.

1重量%含有することを特徴とする前記第1または第2記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第4に、周期表の13(IIIB)族元素を0.001～0.1重量%含有することを特徴とする前記第1～3のいずれかに記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第5に、前記13(IIIB)族元素がイットリウムまたはランタンである前記第4に記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第6に、2～5ppmの鉄または1ppmを超える量のニッケルもしくはクロムの少なくとも一方または前記鉄とニッケルもしくはクロムの両方を含む前記第1～5のいずれかに記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第7に、ガス発生量が25μL/(g・day)以下である前記第1～6のいずれかに記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第8に、ビスマスを0.001～0.1重量%、インジウムを0.001～0.1重量%含む、残部が亜鉛および不可避不純物からなる亜鉛合金の溶湯をアトマイズ法で霧化して亜鉛合金粉末とする際、上記亜鉛合金溶湯の供給量とアトマイズガス供給量との比が、1～5kg/Nm³であることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法；第9に、前記亜鉛合金がビスマス、インジウムの他にアルミニウムの0.001～0.1重量%を含む前記第8記載の製造方法；第10に、前記亜鉛合金がビスマス、インジウムの他にマグネシウムの0.001～0.1重量%を含む前記第8または9記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法；第11に、前記亜鉛合金がビスマス、インジウムの他に周期表の13(IIIB)族元素の0.001～0.1重量%を含む前記第8ないし10のいずれかに記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のアルカリ電池用亜鉛合金粉末製造における各合金元素の添加の効果は以下の通りである。亜鉛とKOH水溶液に代表されるアルカリ性電解液との反応による水素ガス発生は、亜鉛粒子表面に存在する局部電池上で電解液中の水分が次式の反応のように電気分解されることにより生じるものとされている。



【0011】この局部電池は亜鉛と亜鉛中の不純物間の電位差により生じるが、鉄、ニッケル、クロム等の水素過電圧が低い元素と局部電池を形成した場合、この不純物元素上でガス発生が生じ、これら不純物含有量が多いほどガス発生量は大きくなる。そこで、これら不純物より貴な電位を有し、水素過電圧の高い元素を亜鉛に添加すれば、不純物が原因によるガス発生を抑制することが可能となる。このガス発生を抑制するためにビスマス、インジウムを添加するが、これらの元素は比較的貴な電位を有し、かつそれ自体の水素過電圧が高いため、亜鉛に添加することで上述したように亜鉛の水素過電圧を高め、ガス発生を抑制する効果を発揮しているものと推測される。

【0012】また、アルミニウム、マグネシウムおよび13 (IIIB) 族元素は、それ自体は水素過電圧が低いので、ガス発生は抑制は上述のビスマスおよびインジウムとは異なる作用によるものと推測される。ここで、水素ガス発生の原因となる局部電池は、上述の不純物の他に亜鉛の酸化物によっても形成され、それによりガスが発生するとされており、不純物含有量を下げる他に、酸化物の生成を抑制することでガス発生は低減が可能となる。

【0013】この亜鉛の酸化物は、主に亜鉛溶湯とアトマイズガスとの反応により生じる。そこで、アトマイズガスを不活性ガスとし、酸化物の形成を抑制する方法も考えられるが、不活性ガスをアトマイズガスとした場合、水素ガス発生は低減できるものの、放電性能の劣化が生じる。これは不活性ガスを用いてアトマイズした場合、亜鉛の粒子形状は微少融滴が凝固する過程で、表面張力で球状となるが、このように球状粒子になると、電池に組み込むために亜鉛合金粉末をゲル状に加工した場合、亜鉛粒子間および亜鉛粒子と集電棒との接点が少なくなり、電池の内部抵抗を増大させるため放電性能が劣化するのであると考えられている。そこで、アトマイズガスとしては、酸素を含有するガスを用い、亜鉛溶湯が微少融滴に分散されると同時に表面を酸化させ、酸化皮膜の形成により形状を保持したまま、この融滴を凝固させ、針状、涙滴状等の不規則形状にする方法が通常用いられている。このため、亜鉛粒子には酸化物が存在することとなる。そこで、亜鉛の酸化物形成を抑制するために亜鉛よりも酸素と結合し易い元素を添加することにより、亜鉛粒子中の酸素をこれら添加元素に結合させることで亜鉛の酸化物の形成が抑制され、結果的に亜鉛の水素過電圧を高め、水素ガス発生が低減されることが期待される。アルミニウム、マグネシウムおよび13 (IIIB) 族元素は、亜鉛よりも酸素と結合し易いのでアトマイズ時に生じる亜鉛酸化物の形成を効果的に抑制し、このため、水素ガス発生が抑制されるものと推測される。

【0014】しかし、上述の作用を有する元素を亜鉛に添加しても、その効果が十分に発揮されない場合のあることが判明した。そこで本発明者らは、アトマイズ工程での制御条件を詳細に検討したところ、溶湯供給量とアトマイズガス供給量の比を所定の値にすることで、添加金属の作用をより効果的に発揮させられることが分かった。その理由は現在まだ明確となっていないが、おおむねそのように推測される。溶湯供給量とアトマイズガス供給量の比が小さい場合は、融滴の冷却速度が大きく、急冷されるため、ガス発生抑制のために添加した元素が粒子全体に均一に分散した状態で冷却される。これに対して溶湯供給量とアトマイズガス供給量の比が大きい場

合は冷却速度が比較的小さくなるため、Bi、Inなど亜鉛より凝固点の低い元素は粒界や粒子表面に染み出し、粒子表面近傍に濃縮される。また、Al、13 (IIIB) 族元素などアトマイズガス中の酸素と結合し易い元素は、冷却速度が小さく、融滴の温度が高い場合は、酸化反応の進行により、粒子表面近傍に濃縮される。なお、これら3価の価数を有する元素は亜鉛粒子表面に生成する酸化亜鉛粒子内に固溶することで酸化亜鉛の導電性を増し、これにより亜鉛粒子表面に生成する酸化亜鉛の水素過電圧を高める事ができる。これらの事により、各添加金属が亜鉛粒子表面に濃縮されることで亜鉛粒子表面の水素過電圧を高め、同じ添加量においても、前記比の値が適正範囲内でない場合に比し、鉄、ニッケル、クロムなどの不純物の悪影響を弱めることが可能と考えられる。なお、亜鉛溶湯供給量とアトマイズガス供給量の比を $1 \sim 5 \text{ kg} / \text{Nm}^3$ としたのは、 $1 \text{ kg} / \text{Nm}^3$ 未満では上述の添加元素の表面濃縮が十分に行われないため、ガス発生抑制効果が小さくなるためであり、 $5 \text{ kg} / \text{Nm}^3$ を超えると、添加元素は表面近傍へ濃縮されるものの、微少融滴への分散が十分に行われないため、アルカリ電池用亜鉛合金粉に使用されるような所定の粒度が得られなくなるからである。以下、本発明を実施例により詳細に説明する。しかし、本発明の範囲は以下の実施例により制限されるものではない。

【0015】

【実施例1～15】純度99.995%以上の亜鉛を原料とし、約500℃で溶融させ、これに表1に示す所定量のアルミニウム、ビスマス、インジウム、マグネシウムおよび13 (IIIB) 族元素としてイットリウム、ランタンを添加し、亜鉛合金溶湯を作成した。この溶湯をセラミックス製のノズルを用いて細流状に滴下させ、これに圧縮空気もしくは酸素を付加した窒素ガスを噴射させ、亜鉛合金粉末を得た。得られた亜鉛合金粉末を#35～200メッシュの粒度に分級した後、鉄の含有量およびガス発生量を求めた。ガス発生量の測定は、亜鉛合金粉末を所定量投入し、40% KOH溶液を添加後、流動パラフィンを満たしてシリコンゴム栓で封じた試験管を60℃の恒温槽に保持し、所定の時間経過後のメスピペットの目盛を読むことでガス発生速度を求めた。表1に示されているように鉄の含有量が2～5 ppm程度であっても、特定の組成を有し、特定の溶湯-ガス供給速度比（単位時間当たりの溶湯供給量対単位時間当たりのアトマイズガス供給量の比）とした実施例1～15はいずれもガス発生量が許容限度である $25 \mu\text{L} / (\text{g} \cdot \text{day})$ よりも少ない。

【0016】

【表1】

	番号	Al (%)	Bi (%)	In (%)	Mg (%)	13(IIIB) 族 (%)	Fe (ppm)	メタル/ガス (kg/Nm ³)	ガス発生 (μL/g・d)
実 施 例	1	—	0.02	0.05	—	—	3	5	16
	2	0.003	0.009	0.05	—	—	2	1.5	20
	3	0.003	0.009	0.05	—	—	2	3	13
	4	0.003	0.009	0.05	—	—	3	3	16
	5	0.003	0.012	0.05	—	—	2	1.5	15
	6	0.003	0.012	0.05	—	—	2	3	8
	7	0.003	0.012	0.05	—	—	5	3	11
	8	0.003	0.012	0.05	—	—	2	5	9
	9	0.0005	0.012	0.05	0.004	—	2	5	10
	10	0.0005	0.012	0.05	—	Y 0.0003	2	5	11
	11	0.0005	0.012	0.05	—	Y 0.002	2	5	11
	12	0.0005	0.012	0.05	—	Y 0.003	2	5	11
	13	0.0005	0.012	0.05	—	La 0.0005	3	8	7
	14	0.0005	0.012	0.05	—	La 0.001	4	5	5
	15	0.0005	0.012	0.05	—	La 0.003	6	5	5
比 較 例	1	—	0.03	0.05	—	—	1	0.8	98
	2	0.003	0.009	0.05	—	—	3	0.8	29
	3	0.003	0.012	0.05	—	—	3	0.8	29
	4	—	—	0.05	—	—	1	5	58
	5	—	0.012	—	—	—	1	5	43
	6	0.003	—	—	—	—	1	5	204
	7	0.003	—	0.05	—	—	1	5	59
	8	0.003	0.012	—	—	—	1	5	32

【0017】

【比較例 1～8】前記実施例に対して、溶湯－ガス供給速度比のみを変化させた比較例 1～3 ではいずれもガス発生量が許容限度を上回っている。比較例 4～8 では溶湯－ガス供給速度比は範囲内であるが、添加成分がいずれも範囲外のものであり、いずれもガス発生量が許容限度を上回っている。

【0018】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によれば、亜鉛粉の代表的な不純物である鉄の含有量を極微量に低減することなく、特定の合金組成範囲にすると共に、アトマイズ時の溶湯－ガス供給速度比を特定の範囲とすることで、水素ガスの発生を抑制して電池特性を向上させ得るアルカリ電池用亜鉛合金粉末が容易に得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 張替 彦一
東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号 同
和鉱業株式会社内
(72)発明者 小山 泰幸
東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号 同
和鉱業株式会社内

(72)発明者 佐藤 文洋
東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号 同
和鉱業株式会社内
F ターム(参考) 4K017 AA04 BA01 BB01 BB03 BB04
BB06 BB12 BB18 DA09 EB07
FA09
4K018 BA10 BD10 KA38
5H050 AA15 BA04 CA05 CB13 DA09
EA02 EA03 EA07 FA17 HA00
HA01